



TÉCNICO
LISBOA



u **évora**
UNIVERSIDADE DE ÉVORA

Estudo do comportamento reológico e da microestrutura de emulsões alimentares água/óleo

M. Gabriela Basto de Lima
António Correia Diogo
Ana Cristina Agulheiro Santos

XVIII Encontro Luso-Galego de Química, Vila Real UTAD, 30-11-2012, AMA-13

INTRODUÇÃO

As emulsões a/o, neste caso margarinas, são sistemas multifásicos complexos, constituídos por uma fase líquida dispersa (aquosa), uma fase líquida contínua (lipídica) onde estão embebidos cristais de gordura cuja função é estabilizar a fase dispersa.

INTRODUÇÃO

- **O teor lipídico e emulsionante têm efeitos directos nas propriedades reológicas.**
- **O mimetismo lipídico destas emulsões envolve o controlo de mecanismos a nível microscópico no que diz respeito ao controlo da cristalização de gorduras.**
- **Influenciando fortemente a microestrutura e as propriedades reológicas da emulsão.**
- **Sugerindo que a microscopia óptica e a reologia podem ser utilizadas no seguimento e controlo dos processos de formação e estabilização de emulsões.**

MICROSCOPIA ÓPTICA

Objectivos:

- Observar, fotografar e filmar as emulsões.
- Comprovar, ou não, se as diferentes formulações das emulsões, apresentavam microestruturas diferentes.
- Determinar a composição das fases de cada emulsão utilizando um programa de tratamento de imagem .
- Determinar o tamanho médio de gota e a distribuição do tamanho de gota.

ENSAIOS REOLÓGICOS

- **Equações constitutivas**: relacionam tensão, deformação, velocidade de deformação e tempo.
- Os materiais são caracterizados por **funções materiais** em vez de **constantes materiais**.
 - Ex. O módulo de Young já não é uma constante material: é uma função material que depende da frequência, etc.
- **Viscoelasticidade linear**: as funções materiais são independentes do valor da deformação.
 - Ex. O módulo de Young é independente do valor da deformação
- **Nos sólidos e líquidos viscoelásticos**, as funções materiais são determinadas experimentalmente através de ensaios reológicos.

ENSAIOS REOLÓGICOS

Regime transitório: dependência explícita do tempo.

- Na relaxação de tensões mede-se a resposta do material a um degrau de deformação: aplica-se uma deformação constante no instante $t = 0$ e mede-se a evolução da tensão $\sigma(t)$.
- Observa-se a evolução temporal das seguintes funções materiais:

$G(t)$ (módulo de relaxação) = tensão em t / deformação

$\eta(t) = \int G(t).dt$ (viscosidade dependente do tempo) Pa.s

ENSAIOS REOLÓGICOS

Regime transitório

Resposta a um degrau de deformação

$$\gamma(t) = \begin{cases} \gamma_0 & \text{se } t > 0 \\ 0 & \text{se } t < 0 \end{cases} \quad \sigma(t) = G(0) \cdot \gamma_0 + \gamma_0 \cdot \int_0^t ds \cdot \frac{dG(s)}{ds} = G(t) \cdot \gamma_0$$

Módulo de Relaxação

$$G(t) = \frac{\sigma(t)}{\gamma_0}$$

Viscosidade dep. tempo

$$\eta(t) = \int_0^t G(t) \cdot dt$$

ENSAIOS REOLÓGICOS

Regime transitório

Resposta a um degrau de tensão

$$\sigma(t) = \begin{cases} \sigma_0 & \text{se } t > 0 \\ 0 & \text{se } t < 0 \end{cases} \quad \gamma(t) = J(0) \cdot \sigma_0 + \sigma_0 \cdot \int_0^t ds \cdot \frac{dJ(s)}{ds} = J(t) \cdot \sigma_0$$

Susceptibilidade Mecânica
dependente do tempo

$$J(t) = \frac{\gamma(t)}{\sigma_0}$$

ENSAIOS REOLÓGICOS

Regime Dinâmico

- Ensaio dinâmico: aplica-se uma deformação sinusoidal e mede-se a tensão. No caso de VEL as funções materiais são independentes da amplitude da deformação.
- **Observa-se a evolução de funções materiais (reológicas) em função da frequência ω (rad s⁻¹) :**

G' (módulo elástico – *storage modulus*) (Pa)

G'' (módulo viscoso/dissipativo – *loss modulus*) (Pa)

η^* (viscosidade complexa) em Pa.s

ENSAIOS REOLÓGICOS

Regime Dinâmico

deformações oscilatórias de pequena amplitude

$$\gamma(t') = \gamma_0 \exp(i\omega t')$$

Módulo complexo e Viscosidade complexa

$$\sigma(t) = G^*(\omega) \gamma(t) \quad G^* = G' + iG'' = \frac{\sigma(t)}{\gamma(t)} \Rightarrow G^* = \sqrt{G'^2 + G''^2}$$

$$|\eta^*| = \left[(\eta') + \left(\frac{G'}{\omega^2} \right) \right]^{1/2}$$

ENSAIOS REOLÓGICOS

Regime Dinâmico

Princípio de sobreposição de Boltzman

Tensão sinusoidal $\sigma(t') = \sigma_0 \exp(i\omega t')$

Viscosidade complexa e Módulo dinâmico

$$\eta(\omega) = \int_0^{\infty} ds. G(s). \exp(-i\omega s) = \frac{\sigma(t)}{\dot{\gamma}(t)}$$

$$G(\omega) = \frac{\sigma(t)}{\dot{\gamma}(t)} = i\omega \eta(\omega) = i\omega \int_0^{\infty} ds. G(s). \exp(-i\omega s)$$

ENSAIOS REOLÓGICOS

Regime Dinâmico

Módulo dinâmico

$$G(\omega) = \frac{1}{J(\omega)}$$

Susceptibilidade dinâmica

$$J(\omega) = \int_0^{\infty} ds.J(s).\exp(-i\omega s) = \frac{\gamma(\omega)}{\sigma(\omega)}$$

$$J(\omega) = J_g + \frac{1}{i\omega.\eta} + J_d(\omega)$$

MODELO DE PALIERNE

No caso de uma distribuição mono-dispersa do tamanho de gota:

$$G^* = G_M^* \frac{1 + \frac{3}{2}M}{1 - M} \quad \text{onde} \quad M = \sum_I \Phi_I \frac{2(G_I^* - G_M^*)}{2G_I^* + 3G_M^*}$$

onde

G_I^* - módulo das inclusões que pode ser constante e real.

$G_M^* = i\omega\eta$ módulo da matriz.

MATERIAL E MÉTODOS

São 5 emulsões a/o cujos constituintes base são:

Fase Lipídica - FL

- *Fat Blend.*
- **Emulsionantes:**
 - **Mono- e di-acilgliceróis saturados, e insaturados.**
- **Lecitina (nativa e hidrolisada).**
- **Corante β -caroteno.**
- **Aromatizante.**
- **Antioxidantes: Tocoferóis.**
- **Vitaminas lipossolúveis: A, E e D3.**

Fase Aquosa – FA

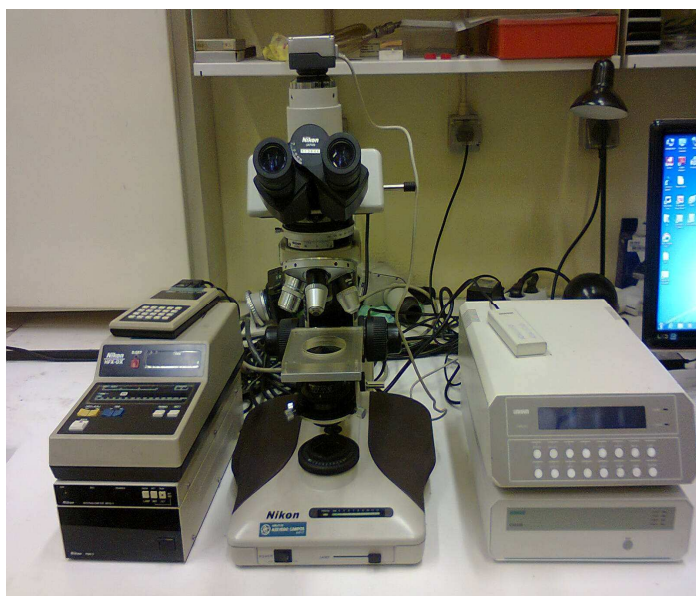
- **Água.**
- **Proteína: Soro de leite e leite em pó na solução mãe da fase aquosa, leitelho.**
- **Sal.**
- **Conservantes: solução de sorbato de potássio (sais de ácido sórbico).**
- **Regulador de acidez pH 4 – 5,5: ácido cítrico e sais, sais de EDTA.**
- **Espessantes: amido de milho e amido de milho modificado.**
- **Mistura de vitaminas: B6, B11 e B12 e ácido fólico.**

Fonte: (*Patent Application Publication* n.º US 2006/0115574 A1 de 1 de Junho de 2006)

MATERIAL E MÉTODOS

Microscopia Óptica

- Microscópio óptico de luz polarizada, modelo Nikon Optiphot-2-Pol.
- Câmara digital Moticam 2000.



Gabriela Basto de Lima

Ensaio Reológicos

- Espectrómetro mecânico RMS-800 *Rheometrics*.
- Geometria: pratos paralelos (50 mm) rugosos.

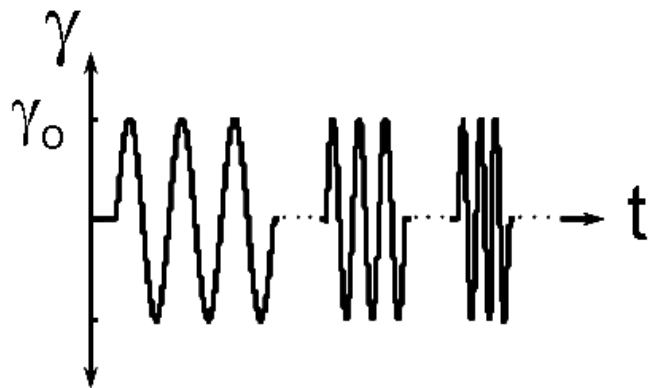


XVIII Encontro Luso-Galego de Química

MATERIAL E MÉTODOS

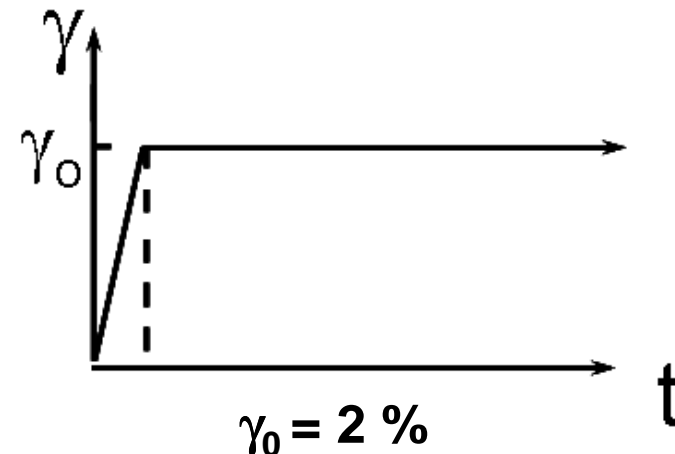
Os regimes de escoamento dos ensaios reológicos foram:

- **Regime dinâmico:**
Varrimento de frequência
Dynamic frequency sweep.
Temperatura ambiente.



$$\gamma_0 = 2\%$$
$$0,01 < \omega < 100 \text{ rad s}^{-1}$$

- **Regime transitório:**
Relaxação de tensões
Stress relaxation experiment
Temperatura ambiente.

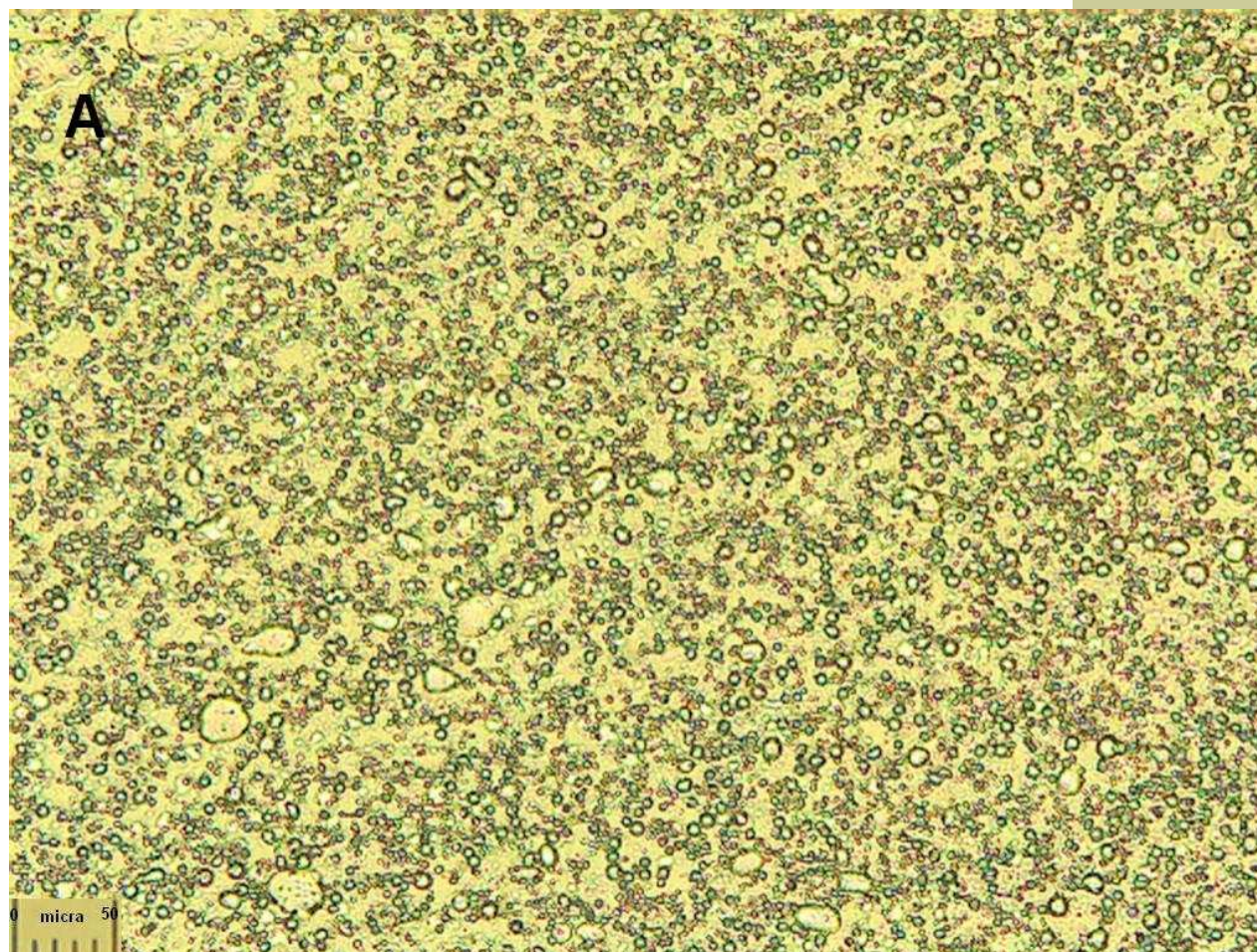


RESULTADOS EXPERIMENTAIS E TRATAMENTO DE RESULTADOS

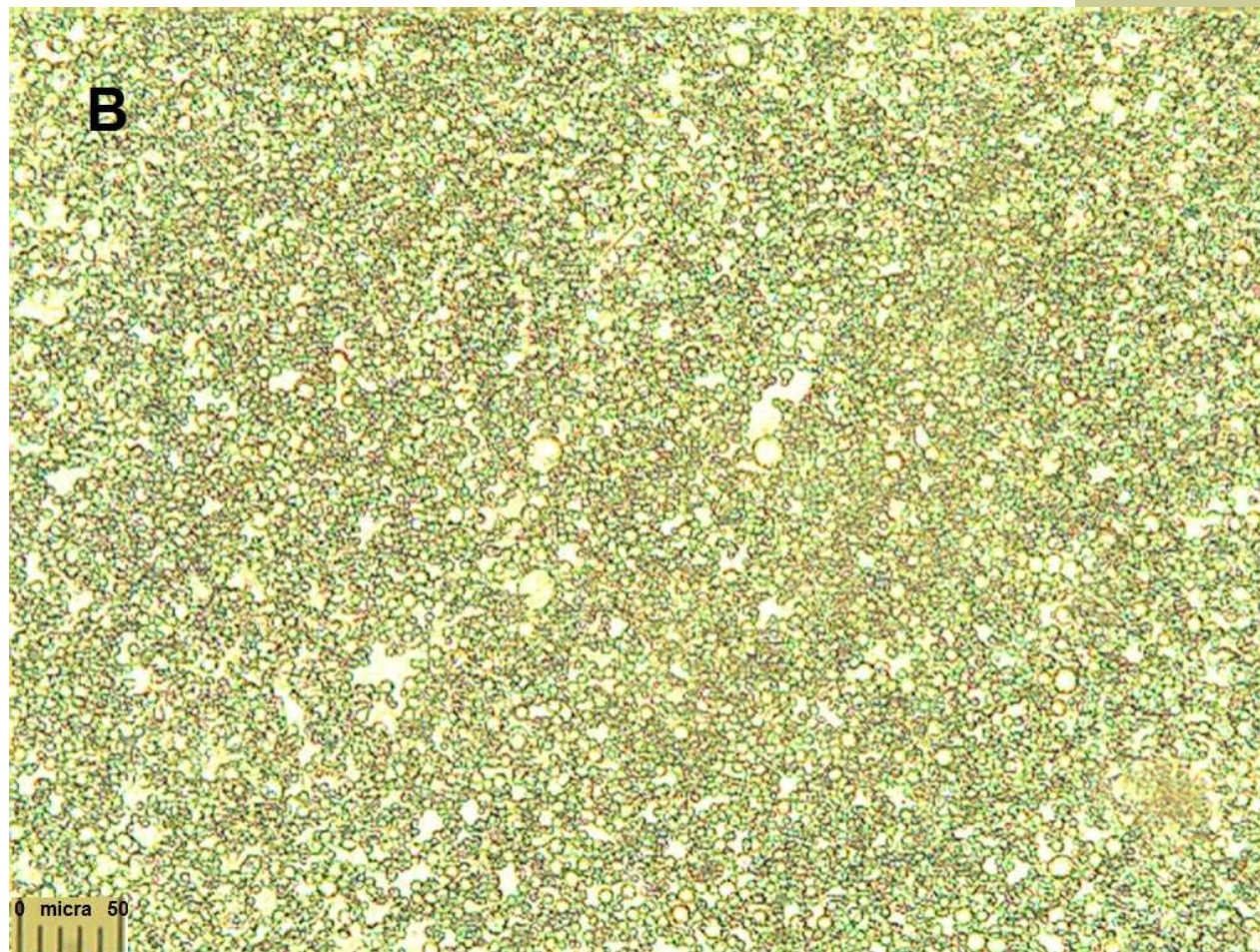
- Utilização do programa de tratamento de imagem Motic Images Plus (versão 2.0 ML) e tratamento estatístico ANOVA teste *post hoc* HSD N *Unequal* e distribuição Log-Normal, para determinar:
 - Composição das fases aquosa e lipídica das 5 emulsões;
 - Tamanho de gota;
 - Distribuição de tamanho de gota.
- Cálculo das **funções materiais** $J(t)$ e $\eta^*(\omega)$ através dos resultados dos ensaios de relaxação comparando com os resultados experimentais dos ensaios dinâmicos.
- Modelação matemática utilizando o **modelo de Palierne**, comparando com os resultados experimentais dos ensaios dinâmicos, para $\eta^*(\omega)$.

FOTOGRAFIA DA EMULSÃO A

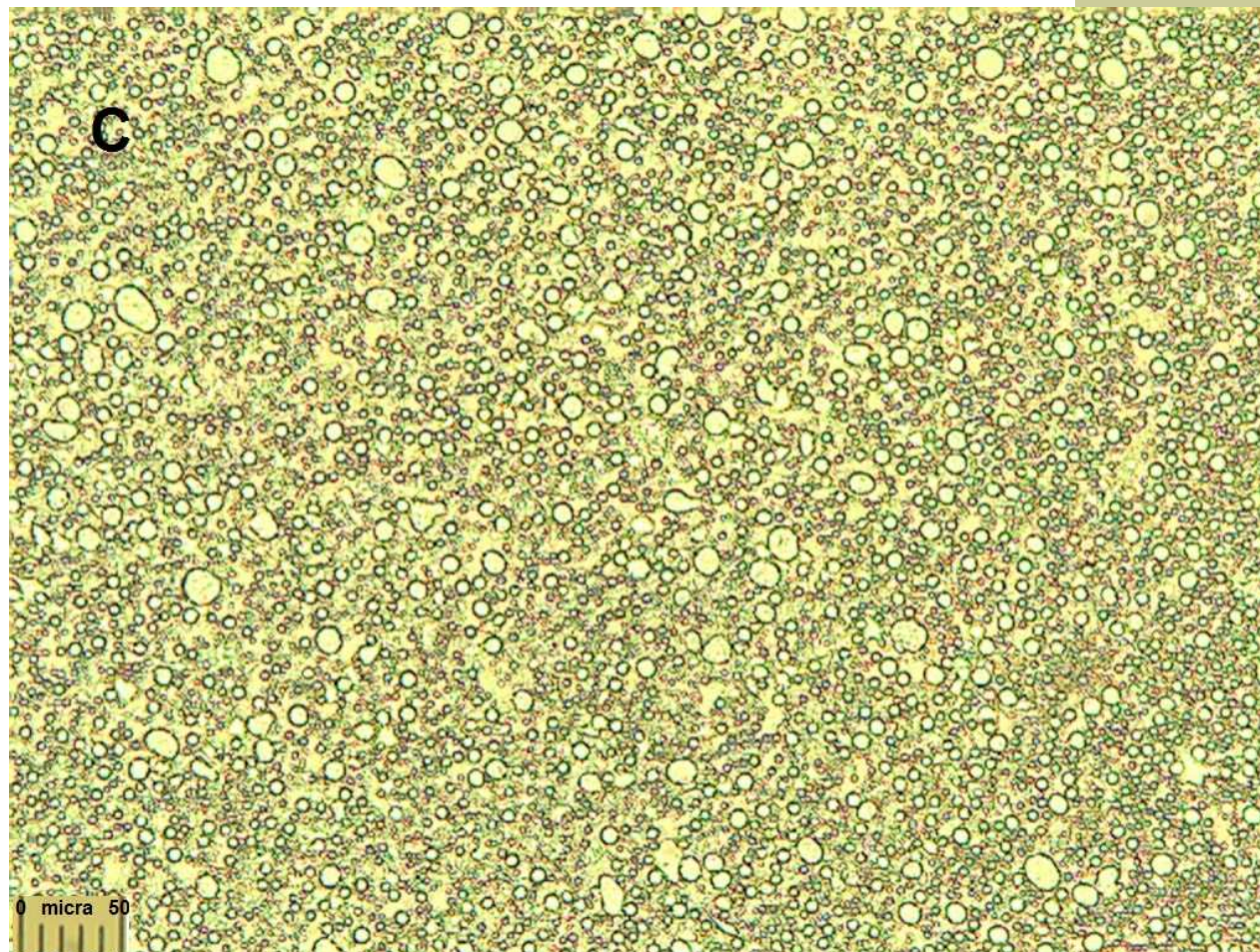
referência



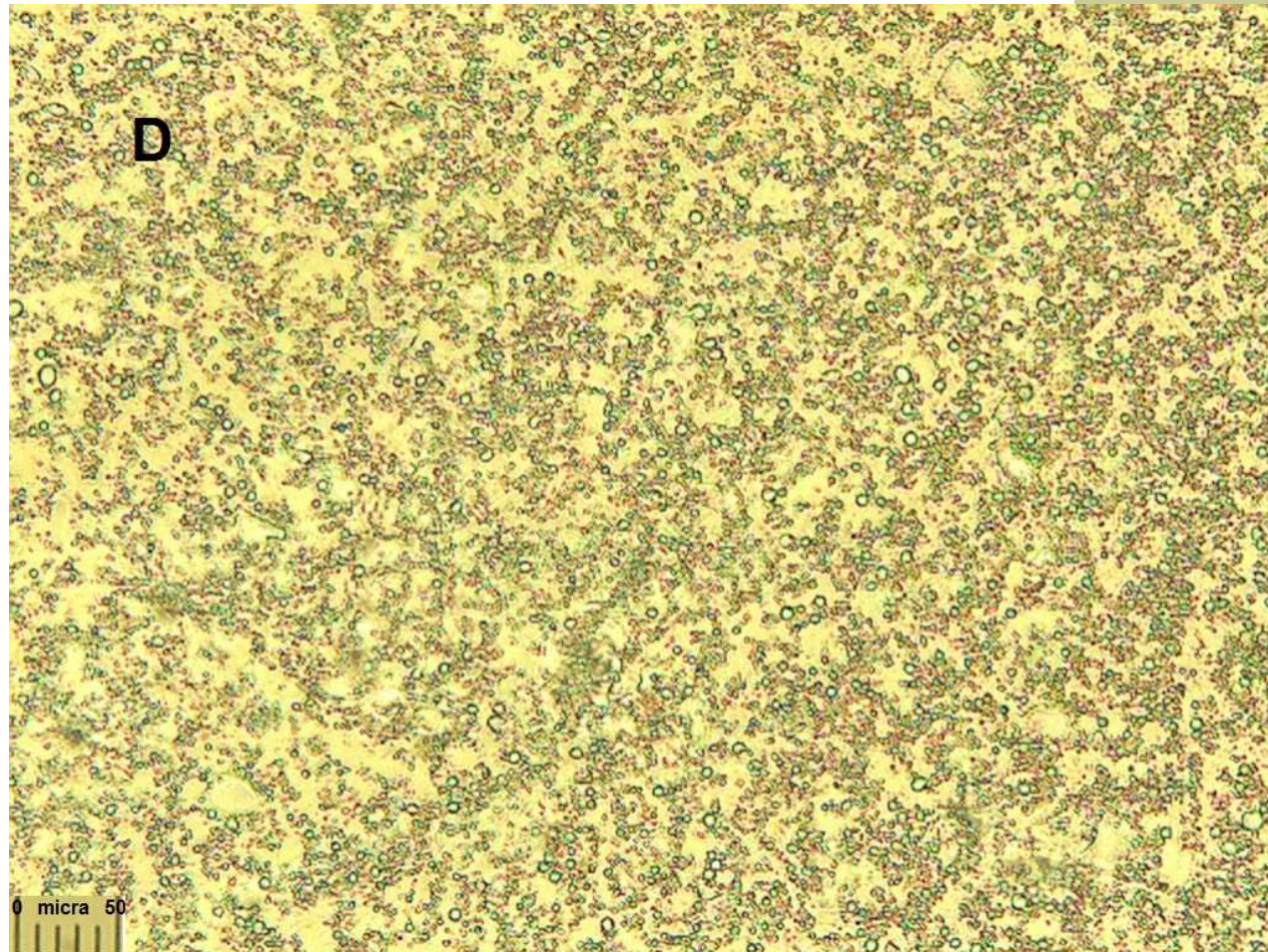
FOTOGRAFIA DA EMULSÃO B



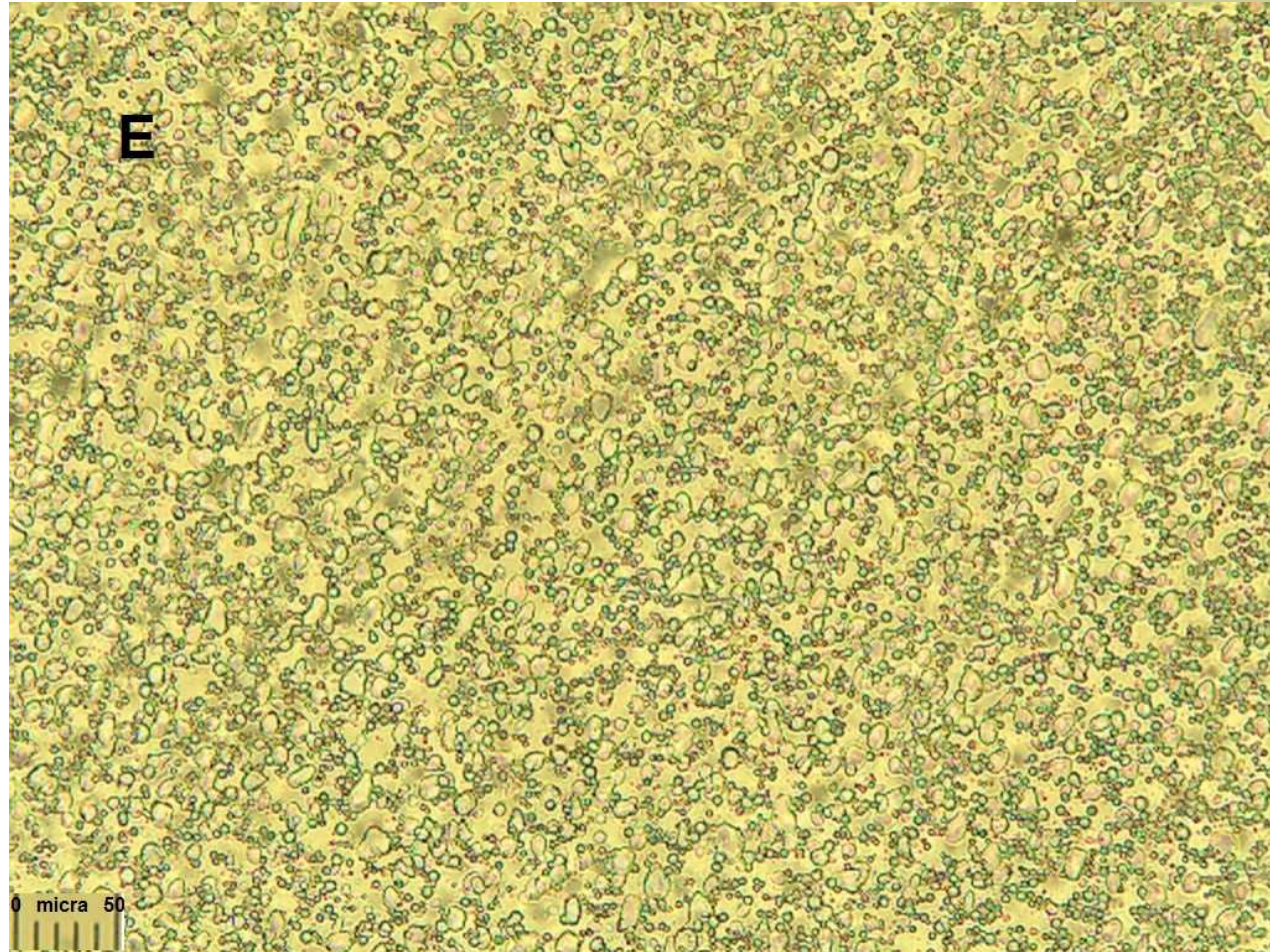
FOTOGRAFIA DA EMULSÃO C



FOTOGRAFIA DA EMULSÃO D



FOTOGRAFIA DA EMULSÃO E



COMPOSIÇÃO DAS FASES

Emulsões a/o	Fase aquosa (%)			Fase lipídica (%)		
	Teórica	M	±DP	Teórica	M	±DP
A referência	41	40,65	2,20	59	59,35	2,20
B	35	44,03	1,27	65	55,97	1,27
C	63	60,75	1,12	37	39,25	1,12
D	30	33,70	2,25	70	66,30	2,26
E	34	36,47	1,31	66	63,53	1,31



DIÂMETRO MÉDIO DE GOTA

Emulsões a/o	N	Diâmetro de gota/ μm	
		Média	$\pm\text{DP}$
A	1263	1,19 ^a	0,93
B	1333	1,04 ^c	0,62
C	1880	1,09 ^b	0,74
D	1794	1,15 ^a	0,72
E	1490	1,17 ^a	0,81

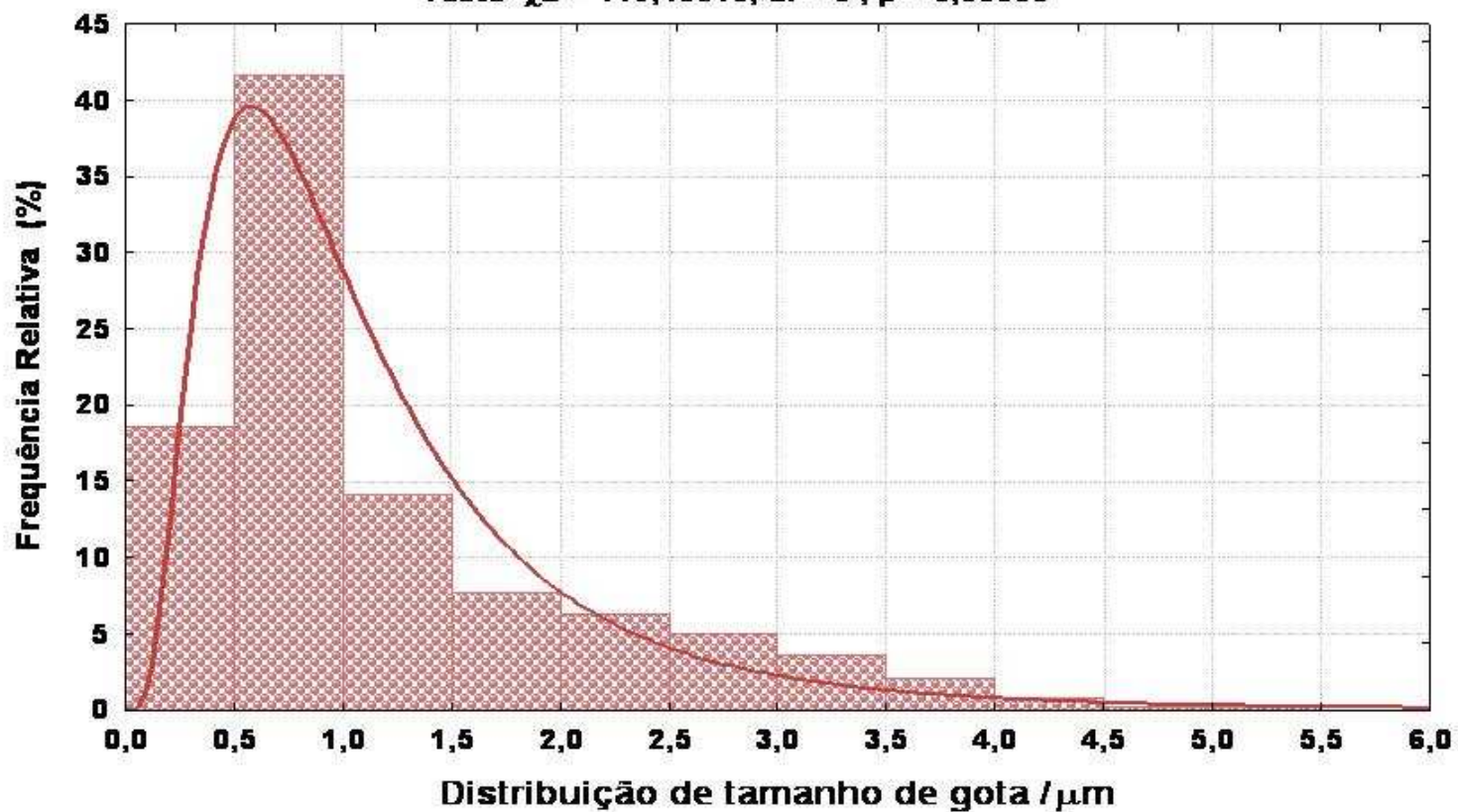
Letras diferentes indicam que há diferenças significativas entre diâmetro médios para $p < 0,05$

DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE GOTA

EMULSÃO A Distribuição Log-normal

Kolmogorov-Smirnov $d = 0,05900$, $p < 0,01$

Teste $\chi^2 = 119,48313$, $df = 8$, $p = 0,00000$

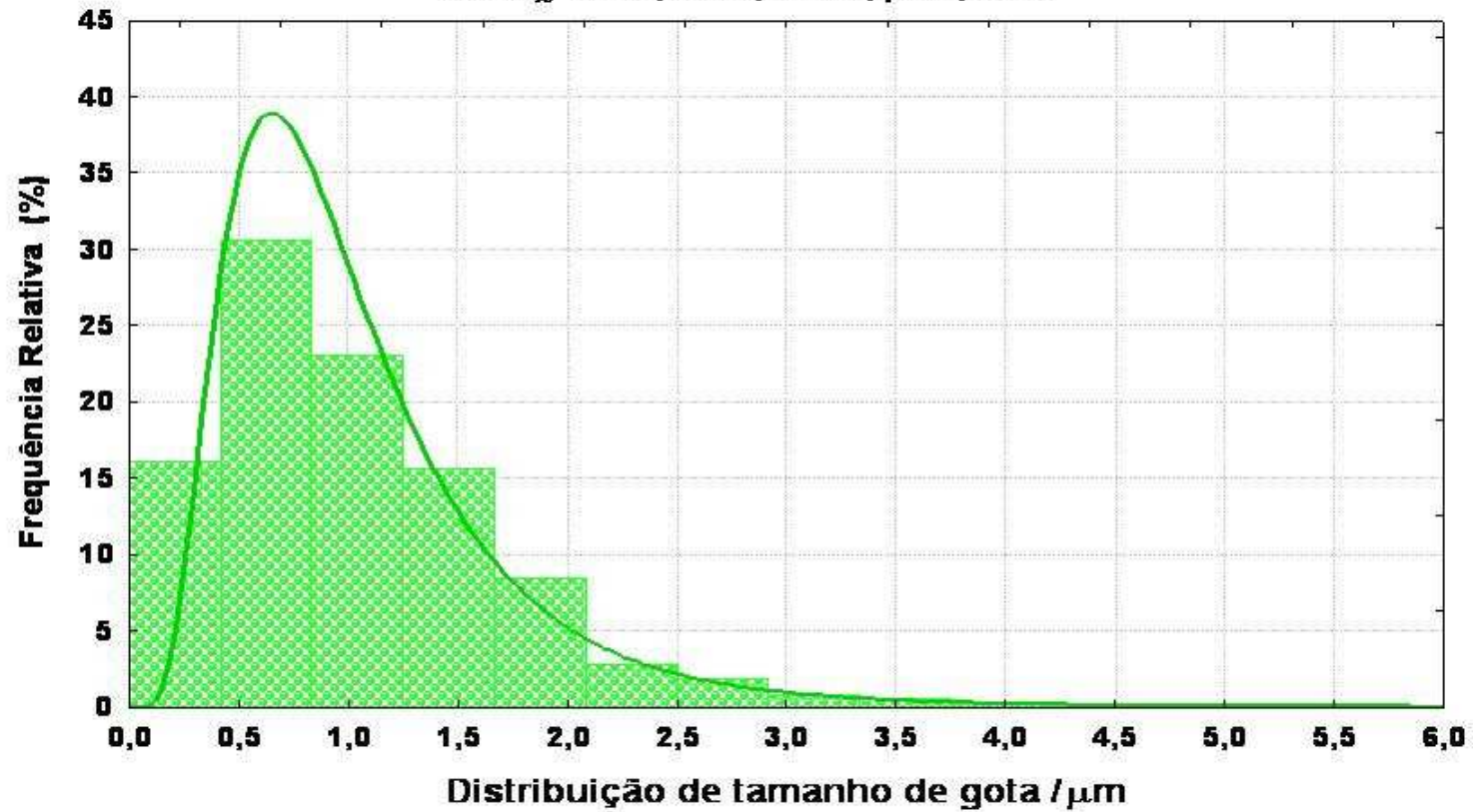




EMULSÃO B, Distribuição Log-normal

Kolmogorov-Smirnov $d = 0,07372$, $p < 0,01$

Teste $\chi^2 = 118,40584$, $df = 7$, $p = 0,00000$

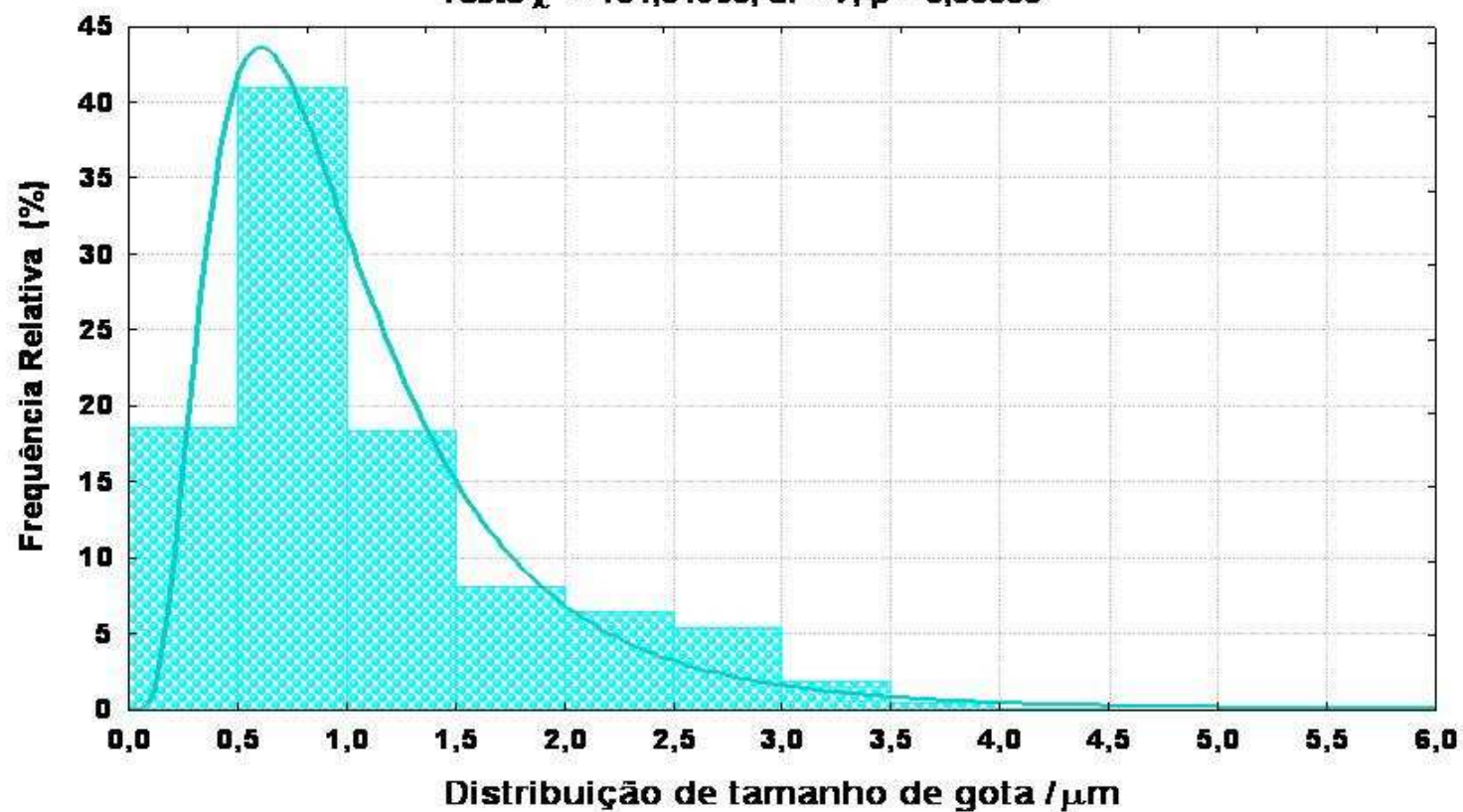




EMULSÃO C, Distribuição Log-normal

Kolmogorov-Smirnov $d = 0,04449$, $p < 0,01$

Teste $\chi^2 = 134,34968$, $df = 7$, $p = 0,00000$

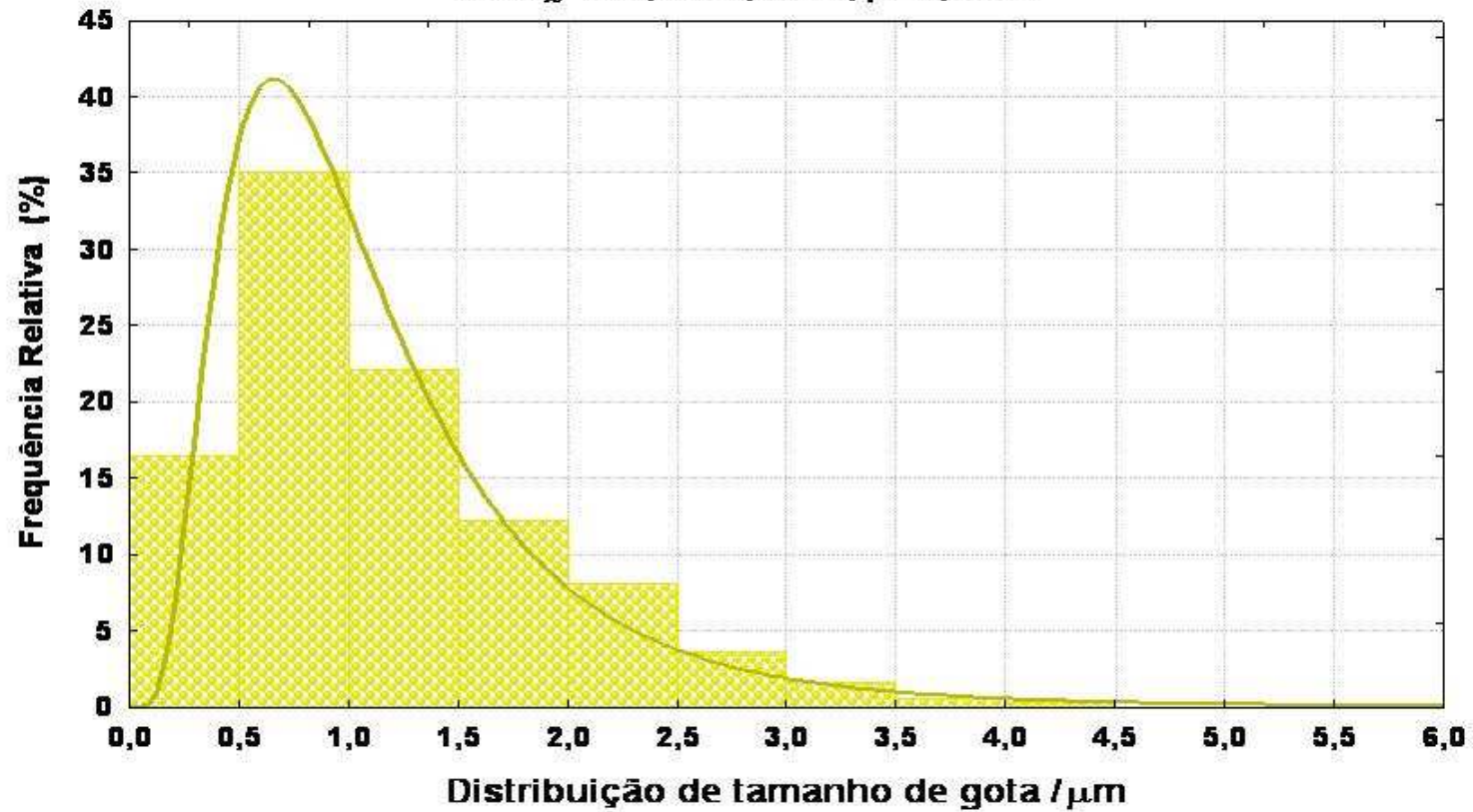




EMULSÃO D, Distribuição Log-normal

Kolmogorov-Smirnov $d = 0,03238$, $p < 0,05$

Teste $\chi^2 = 51,13086$, $df = 7$, $p = 0,00000$

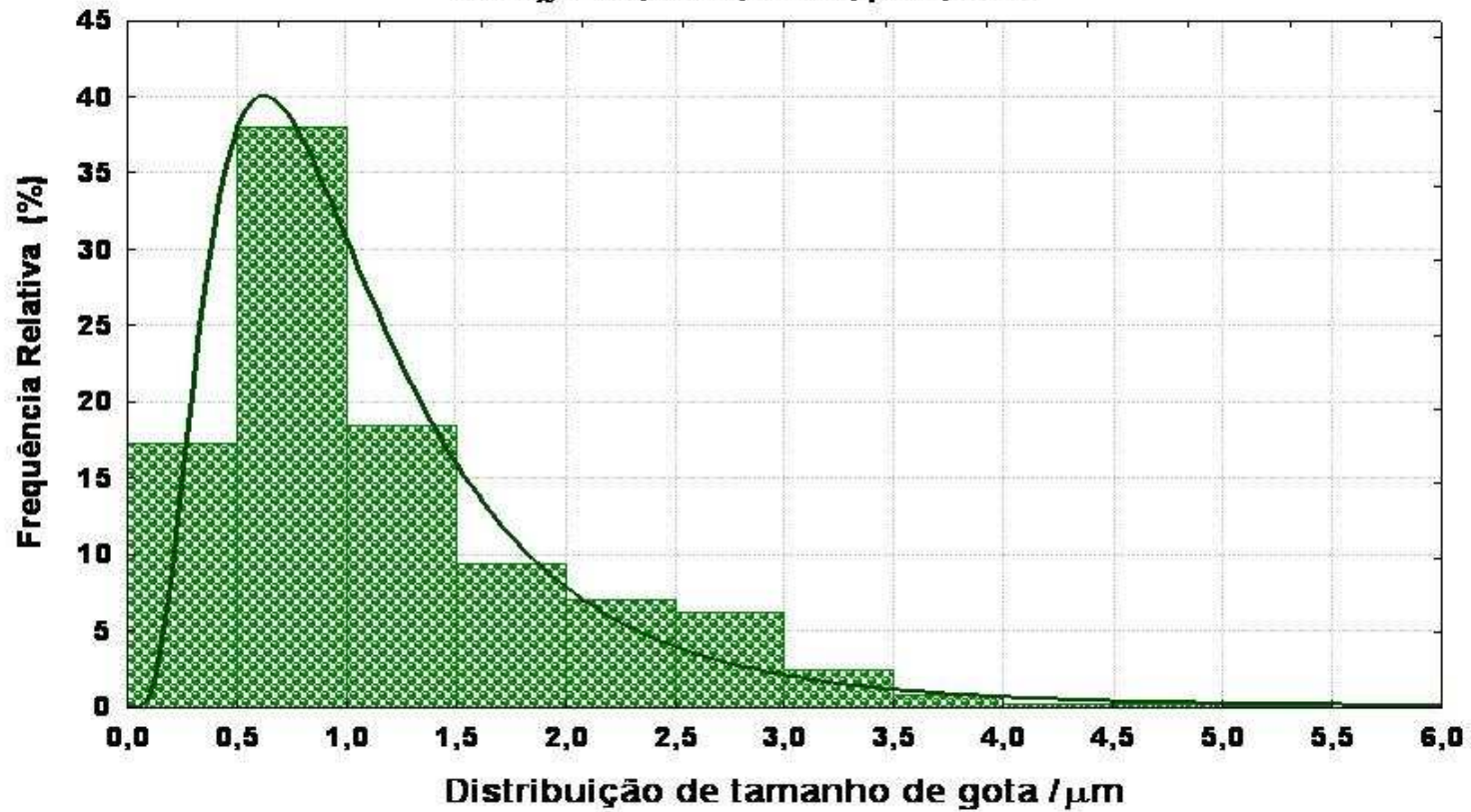




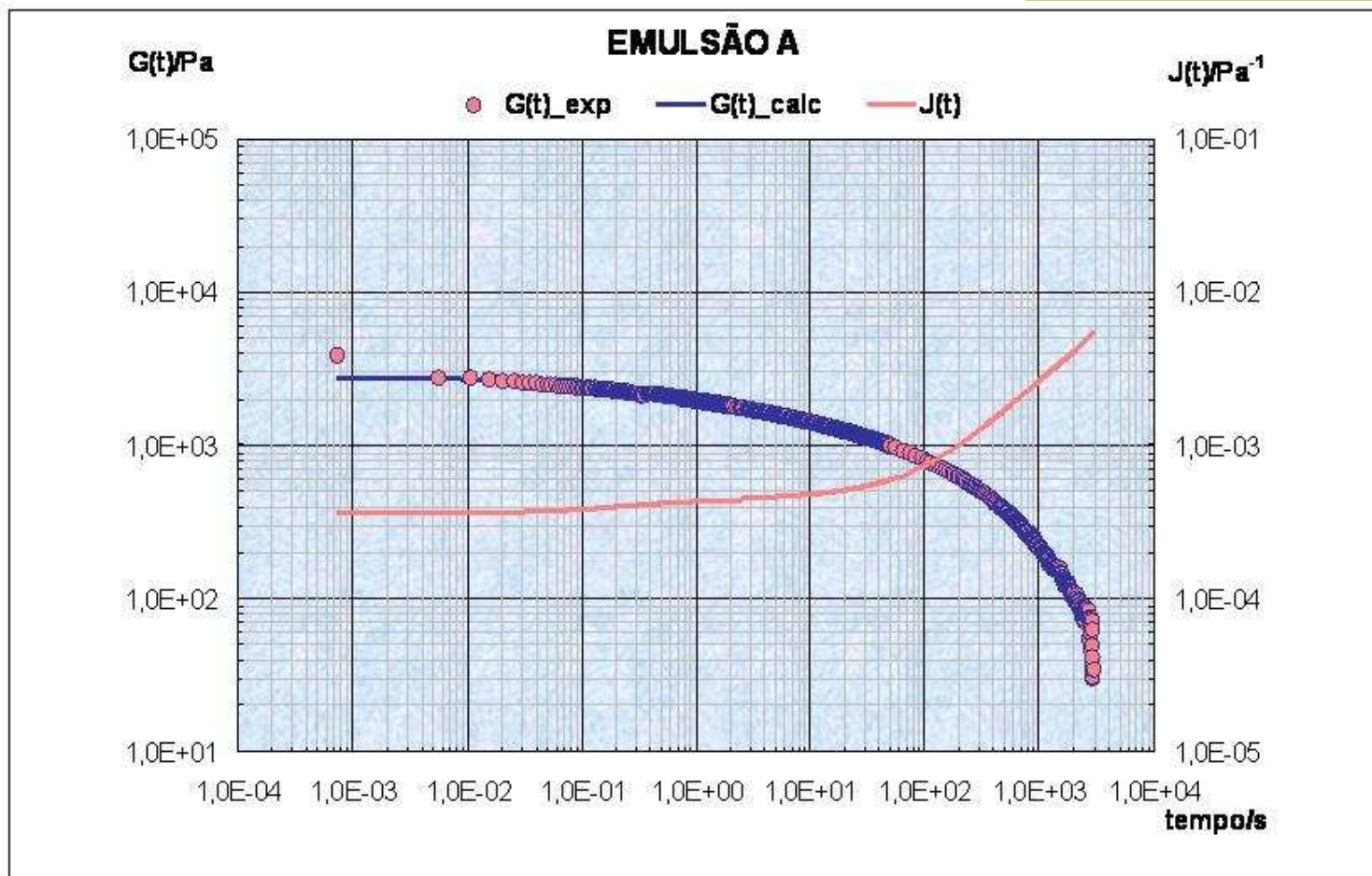
EMULSÃO E, Distribuição Log-normal

Kolmogorov-Smirnov $d = 0,04437$, $p < 0,01$

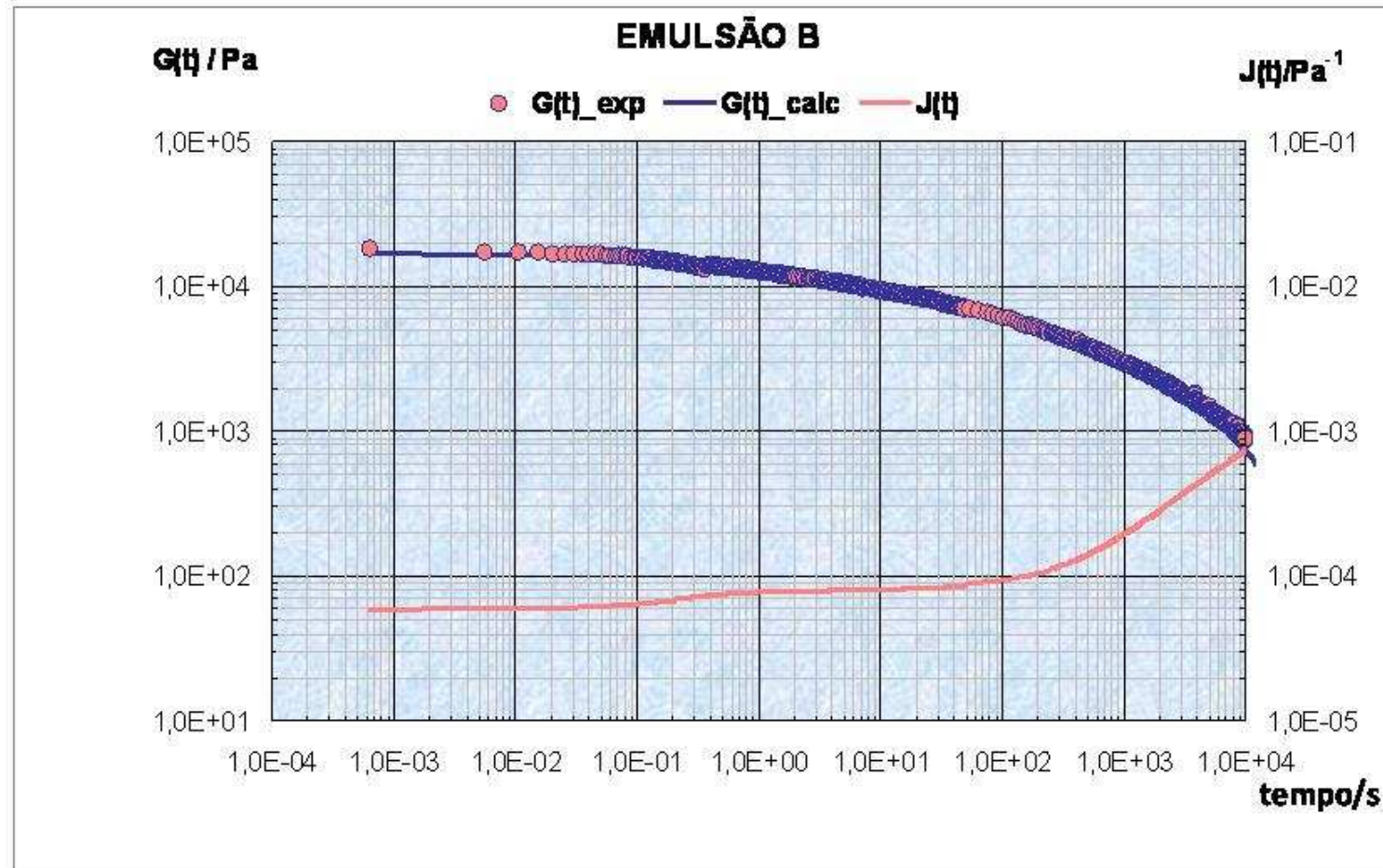
Teste $\chi^2 = 94,75188$, $df = 7$, $p = 0,00000$



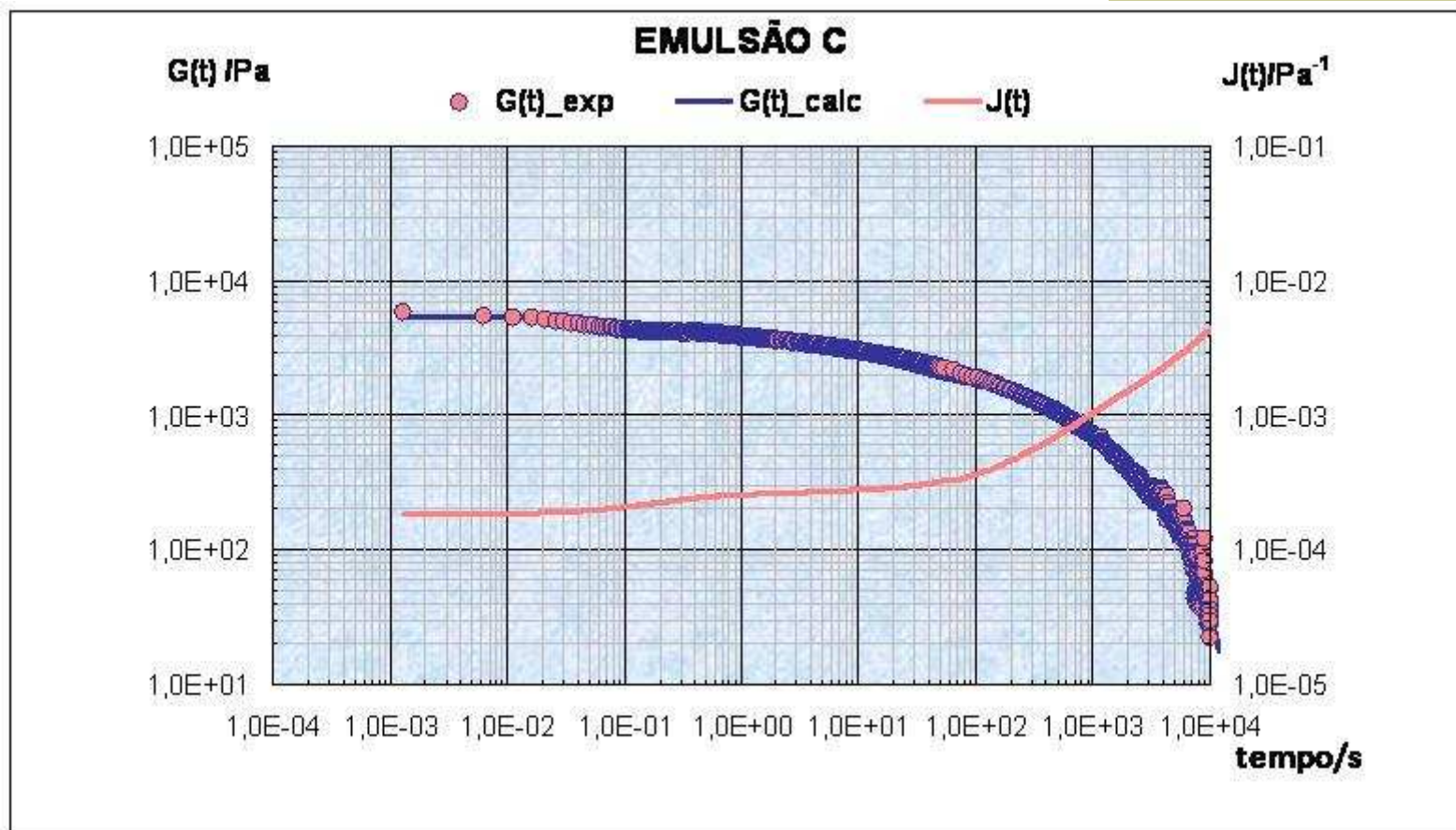
G(t) ensaio de relaxação (da tensão) versus G(t) e J(t) calculados



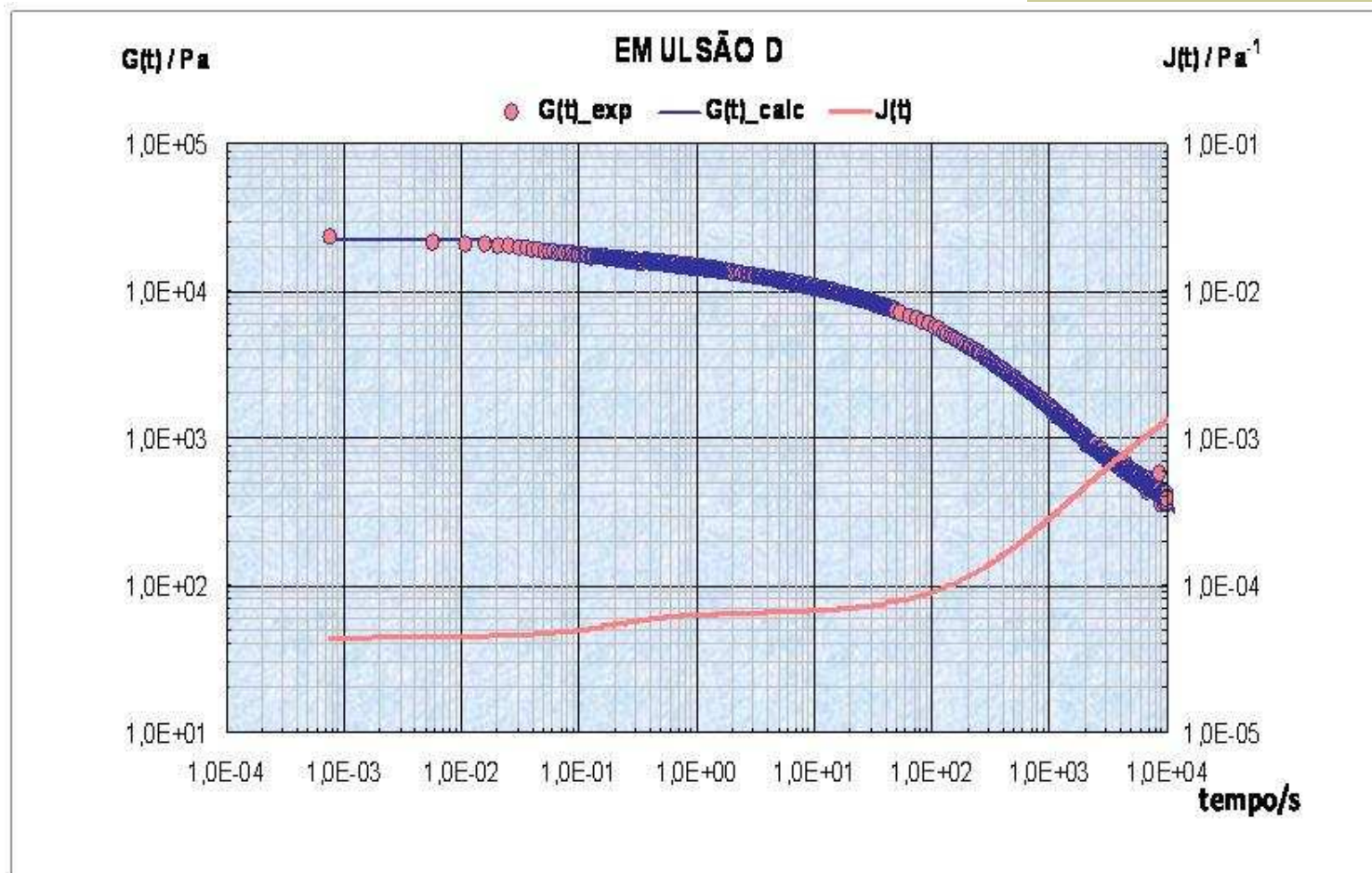
G(t) ensaio de relaxação (da tensão) versus G(t) e J(t) calculados



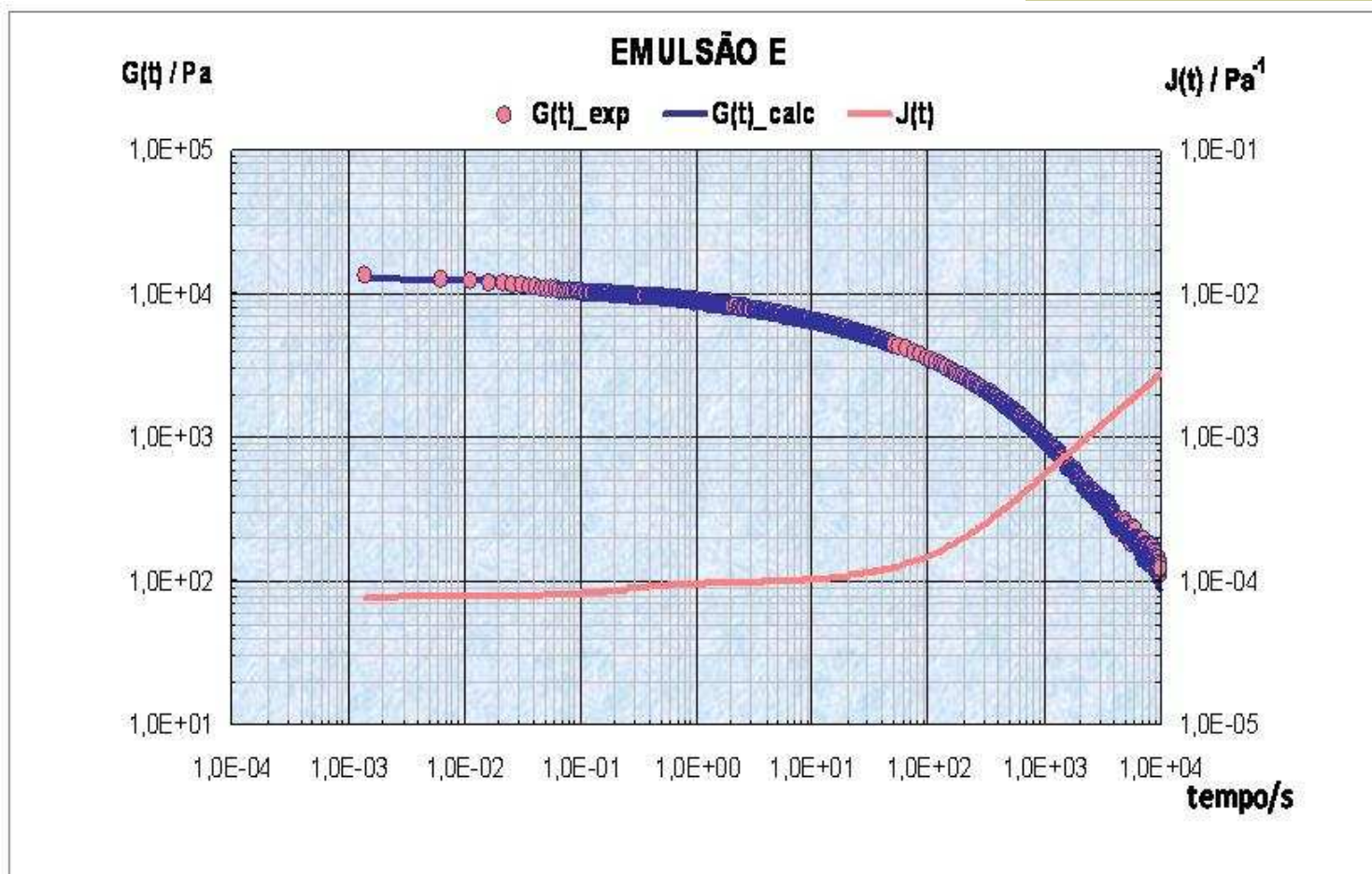
G(t) ensaio de relaxação (da tensão) versus G(t) e J(t) calculados



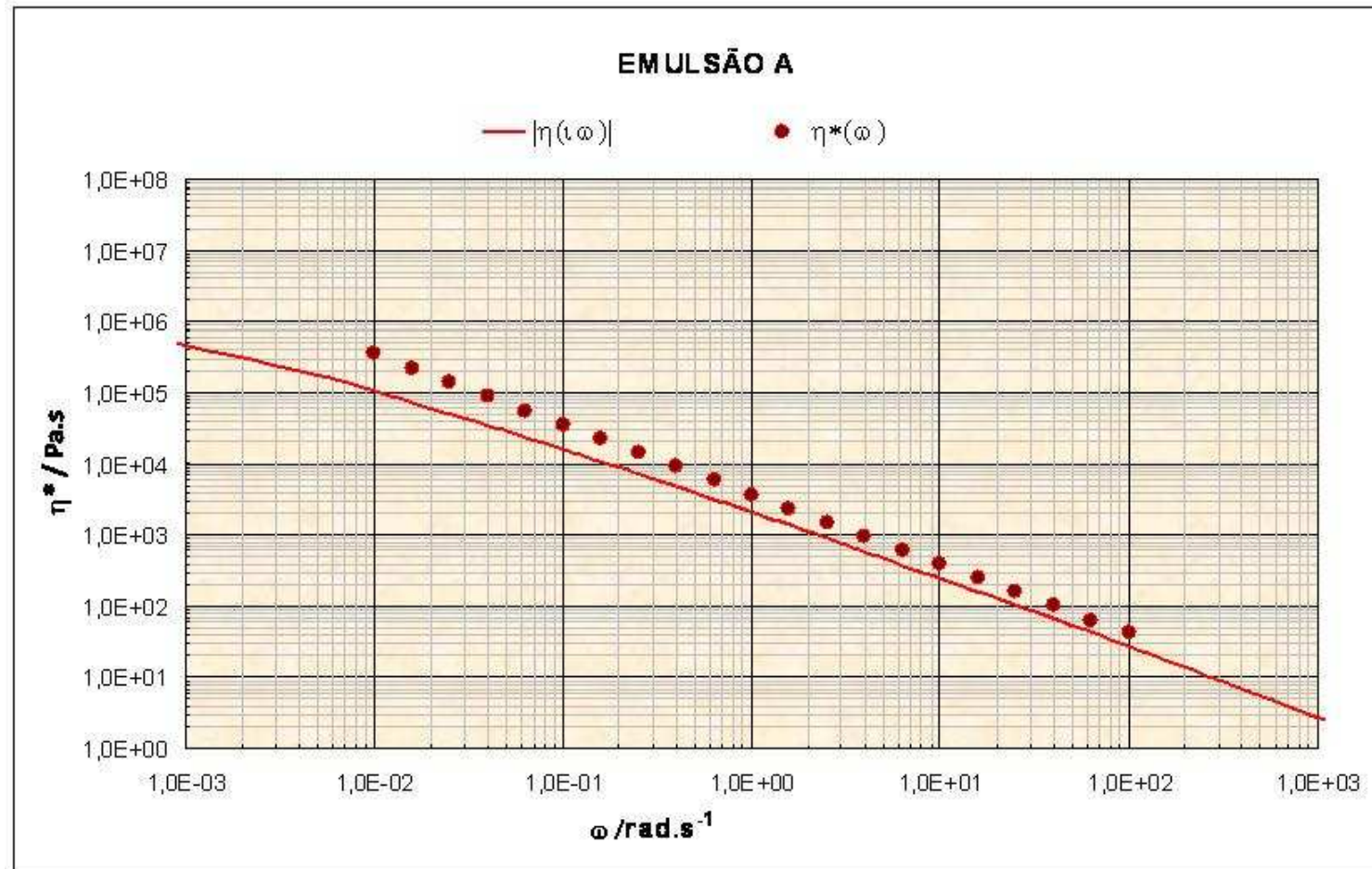
G(t) ensaio de relaxação (da tensão) versus G(t) e J(t) calculados



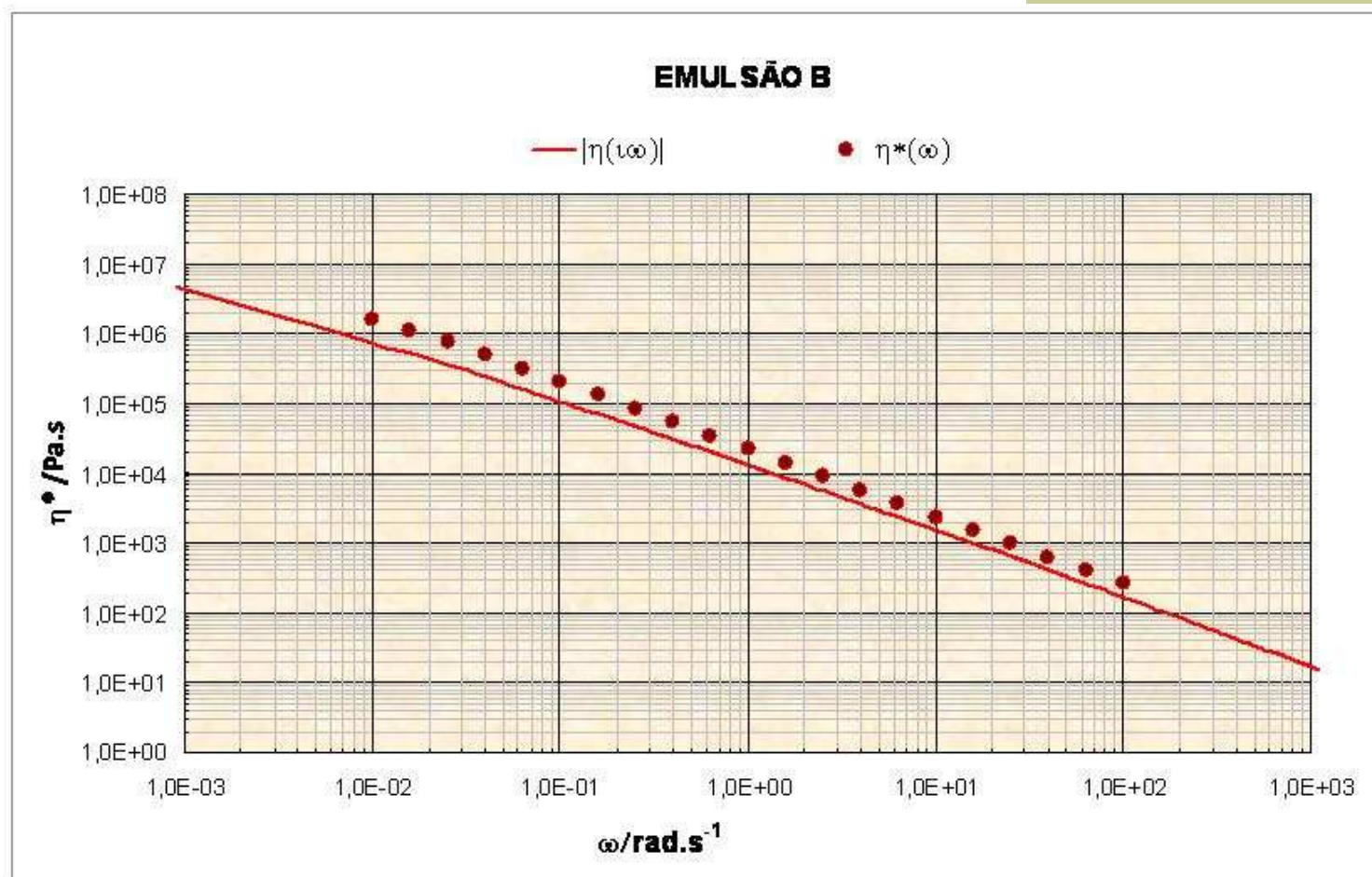
G(t) ensaio de relaxação (da tensão) versus G(t) e J(t) calculados



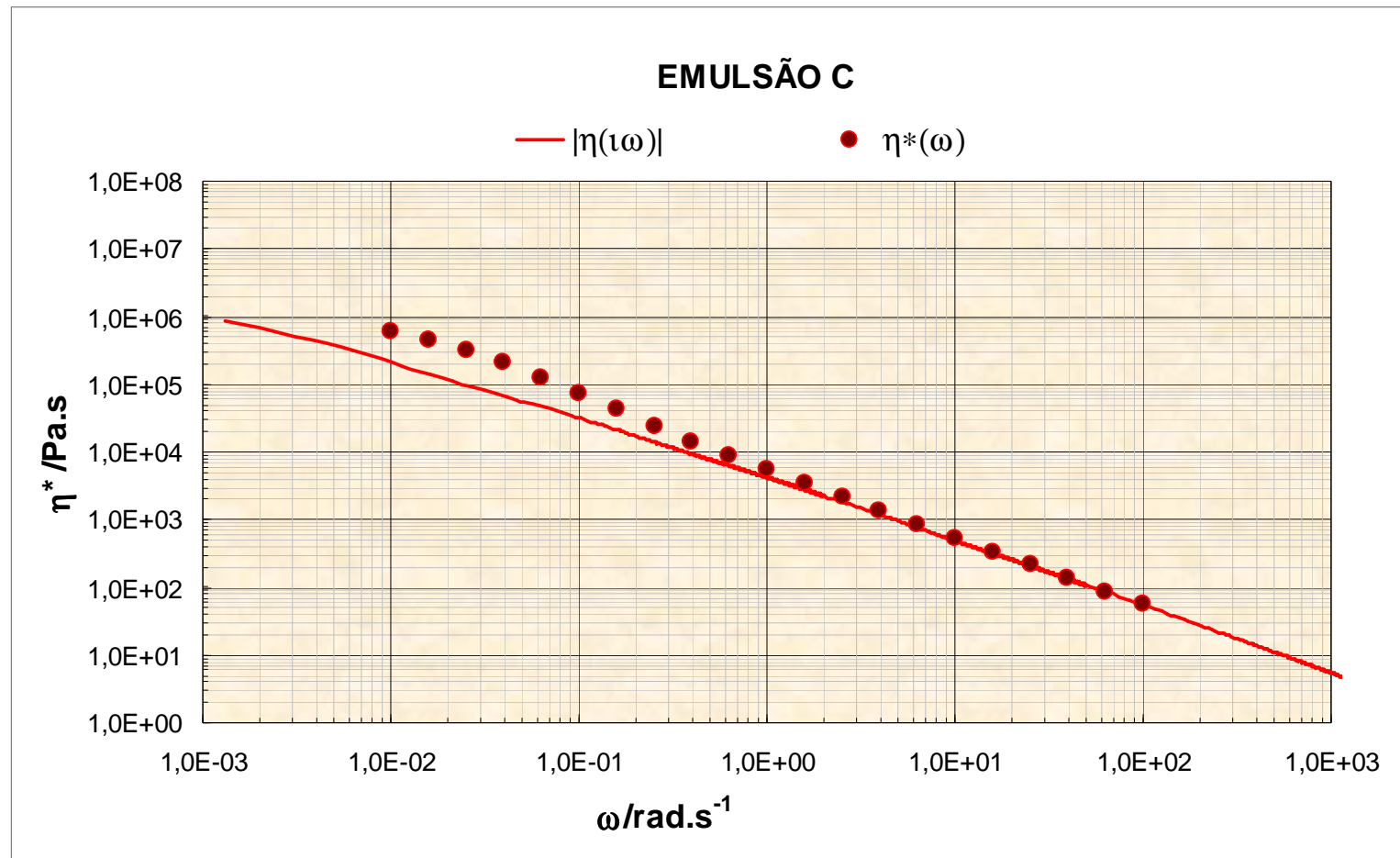
$\eta^*(\omega)$ ensaio dinâmico *versus* $|\eta(i\omega)|$ calculada



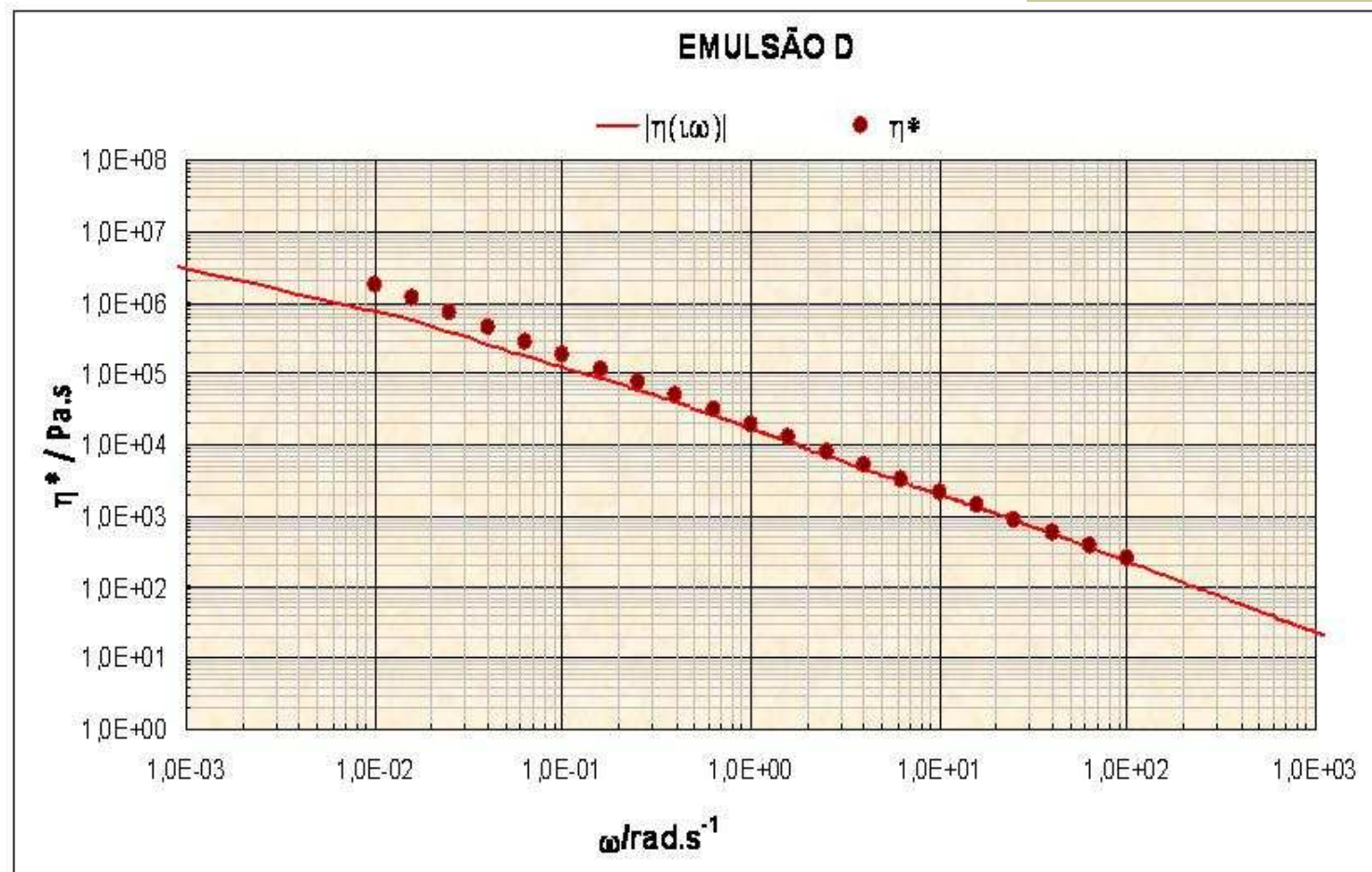
$\eta^*(\omega)$ ensaio dinâmico *versus* $|\eta(i\omega)|$ calculada



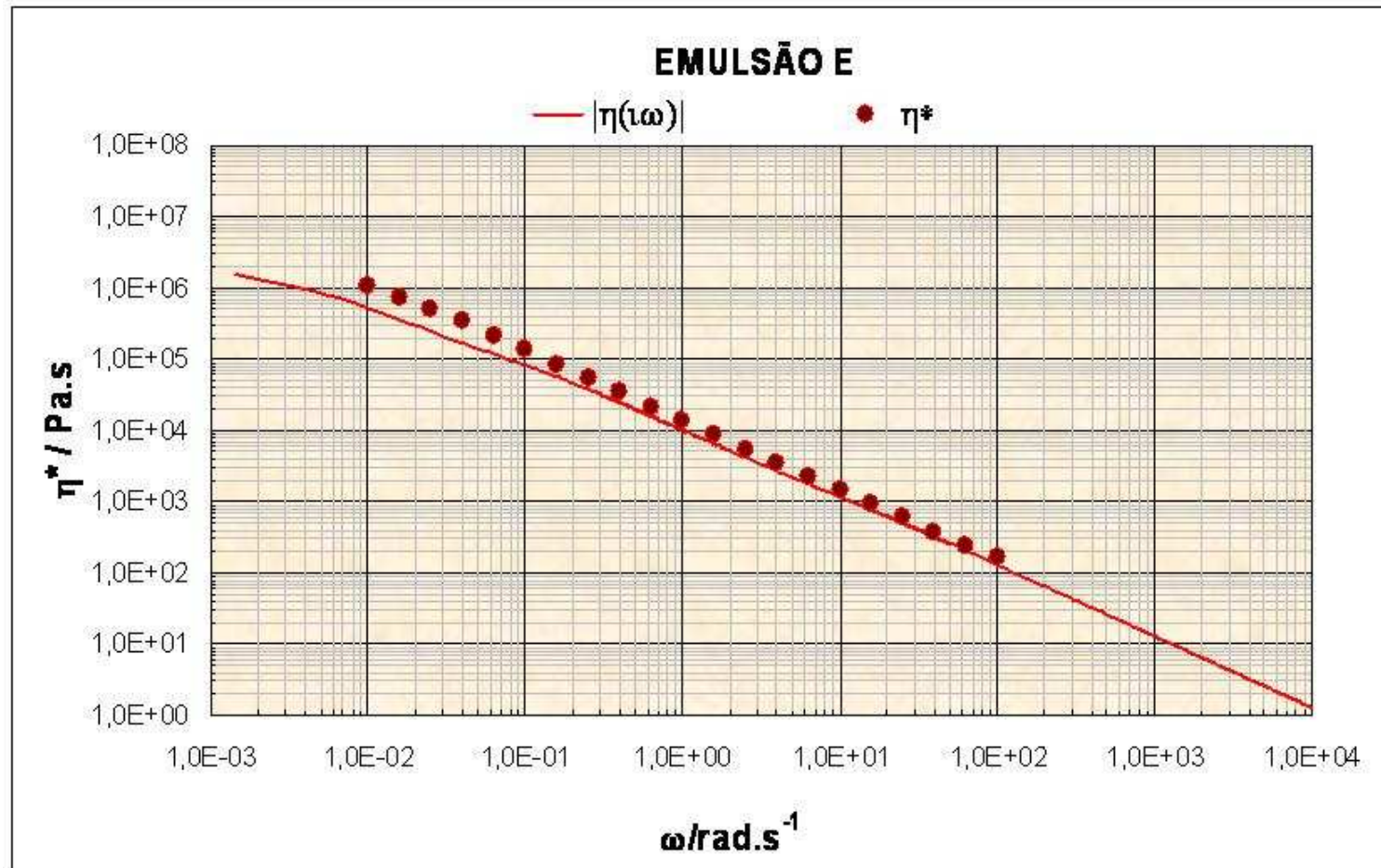
$\eta^*(\omega)$ ensaio dinâmico *versus* $|\eta(i\omega)|$ calculada



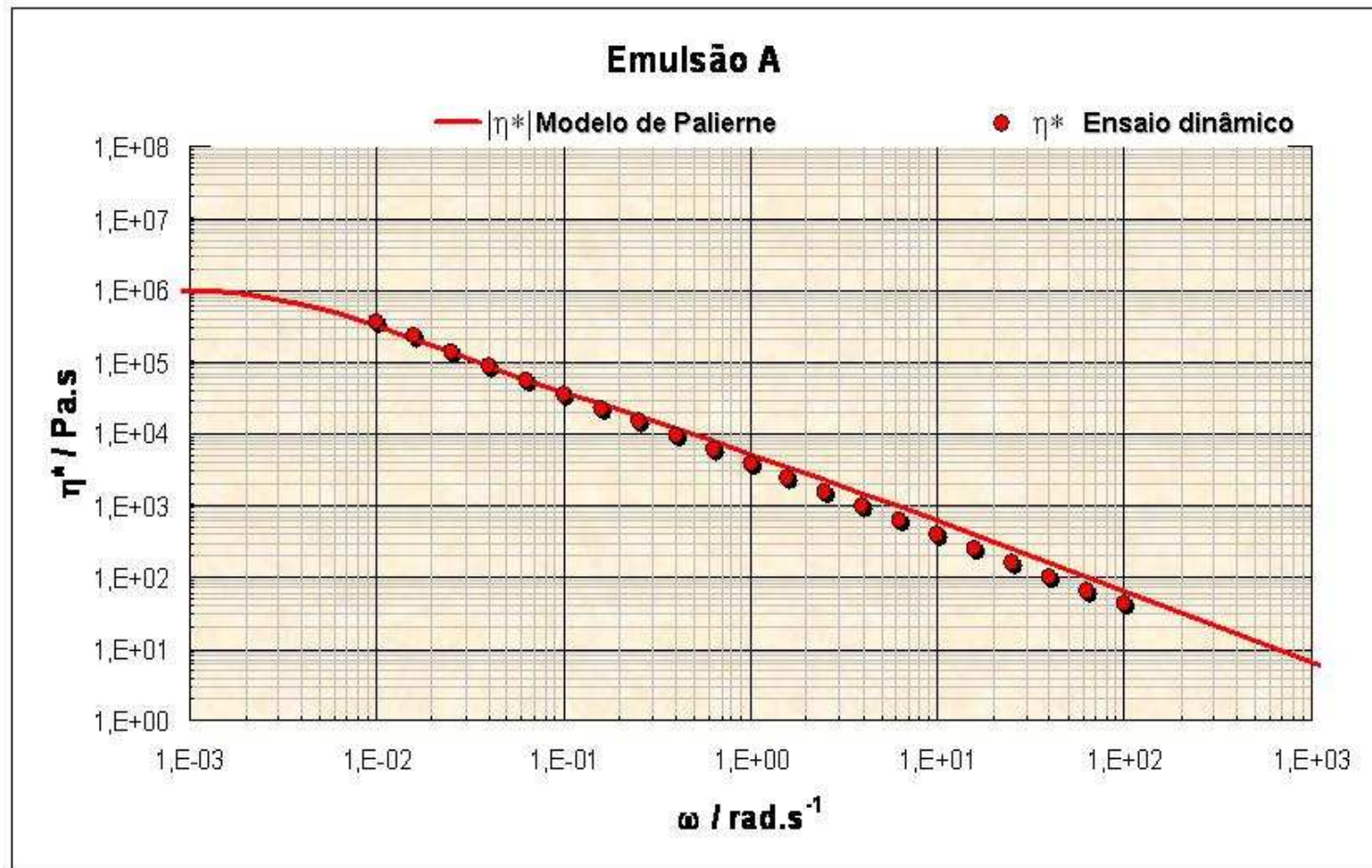
$\eta^*(\omega)$ ensaio dinâmico *versus* $|\eta(i\omega)|$ calculada



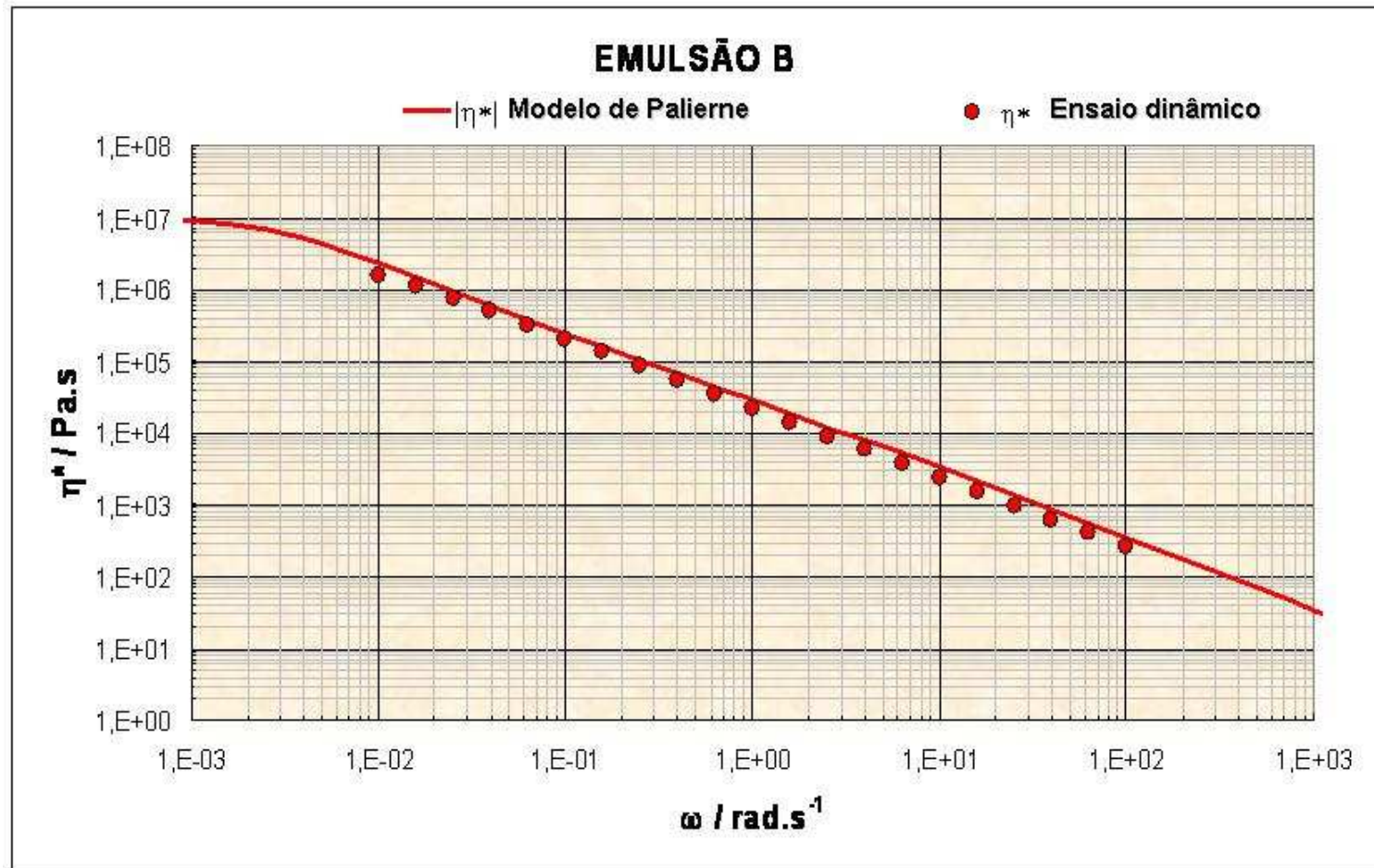
$\eta^*(\omega)$ ensaio dinâmico *versus* $|\eta(i\omega)|$ calculada



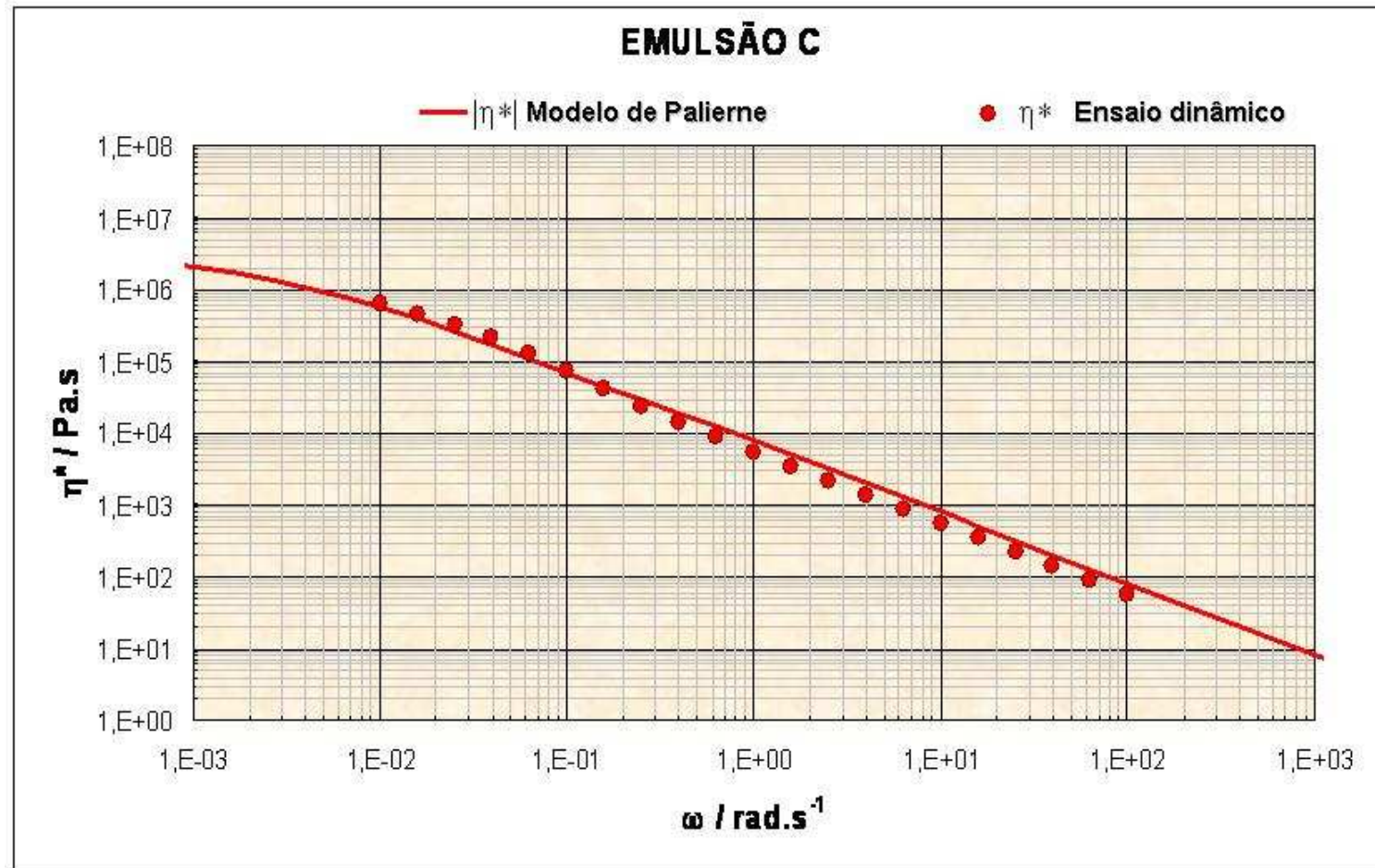
$\eta^*(\omega)$ ensaio dinâmico *versus* $|\eta^*(\omega)|$ modelo de Palierne



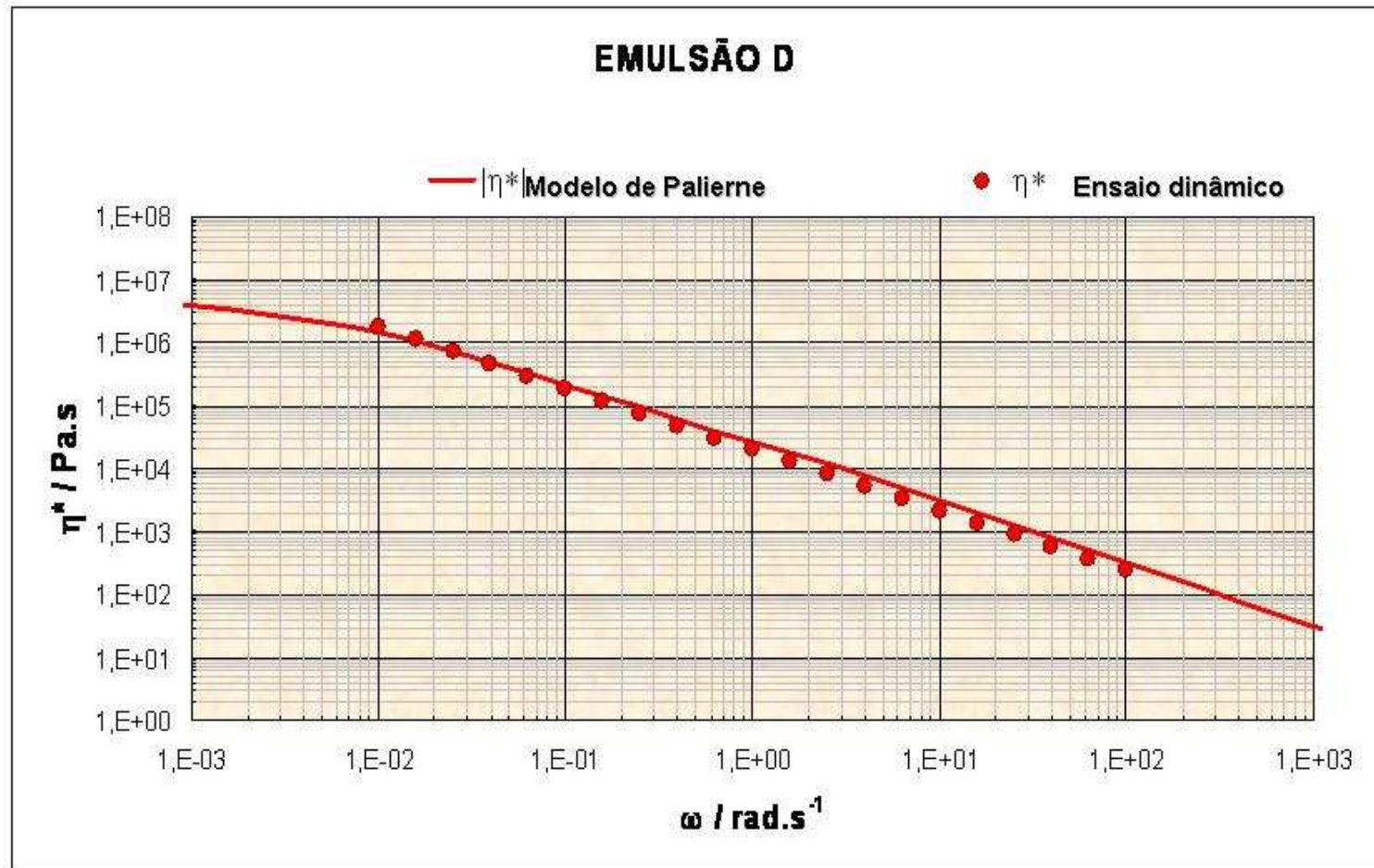
$\eta^*(\omega)$ Ensaio Dinâmico versus $|\eta^*(\omega)|$ Modelo de Palierne



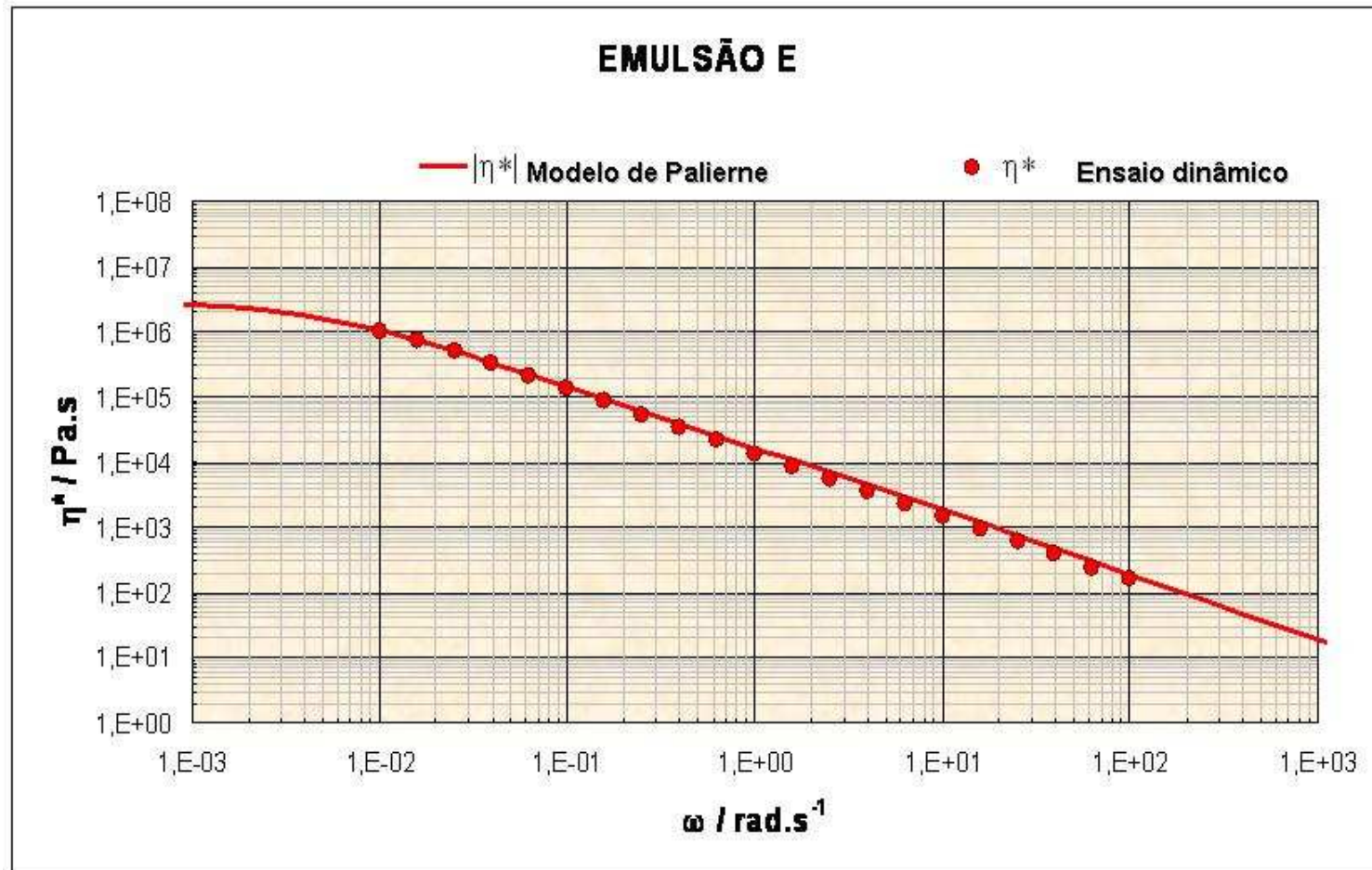
$\eta^*(\omega)$ Ensaio Dinâmico *versus* $|\eta^*(\omega)|$ Modelo de Palierne



$\eta^*(\omega)$ Ensaio Dinâmico *versus* $|\eta^*(\omega)|$ Modelo de Palierne



$\eta^*(\omega)$ Ensaio Dinâmico *versus* $|\eta^*(\omega)|$ Modelo de Palierne



CONSIDERAÇÕES FINAIS

- No caso dos resultados de tratamento de imagem verifica-se que há três emulsões com tamanho médio de gota semelhante (A, D e E) e as outras duas (B e C) são significativamente diferentes, tendo sido possível determinar as composições globais das fases aquosa e lipídica com valores muito próximos do esperado.
- Verifica-se que o escoamento altera a microestrutura da emulsão de água/óleo.
- Essas modificações são quantificadas em função das condições de escoamento consideradas e comparadas com as funções materiais reológicas medidas experimentalmente num espectrómetro mecânico Rheometrics RMS-800.
- Os resultados experimentais obtidos foram comparados com os modelos matemáticos preditivos, verificando-se uma boa aproximação com os resultados experimentais.

REFERÊNCIAS

- [1] McClements, D., *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 47 (2007) 611–649.
- [2] Ozge Sakiyan *et al.*, *Eur. Food Technol.* 219 (2004) 635-8.
- [3] Bower *et al.*, *Rheol Acta*, 38 (1999) 145-159.
- [4] Palierne, J.F., *Rheol Acta*, 29 (1990) 204-214.
- [5] Pal, R., *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 16 (2011) 41-60.

125 ANOS
ao serviço do ensino das ciências agrárias



Obrigada pela vossa atenção!